

Zustands von **8** sind, relativ zum neutralen Grundzustand, wesentlich höher als die entsprechenden Werte für **6** und **7**. Tatsächlich ist am Nickel-Ion im energieärmsten kationischen  $2A'$ -Zustand von **8** nahezu die gesamte ungepaarte Spindichte lokalisiert, so daß am Carbenzentrum nur eine vernachlässigbare Spindichte verbleibt. Anders ausgedrückt trägt das freie Carbenelektronenpaar in **8** nicht zum höchsten besetzten  $\sigma$ -MO, sondern zu einem MO mit niedrigerer Orbitalenergie bei. Die Untersuchung der hochliegenden  $\sigma$ -MOs von **8** macht deutlich, daß die Stabilität von **2** und **8** im wesentlichen auf einer besonders günstigen, kovalenten Wechselwirkung zwischen dem freien Carbenelektronenpaar und dem unbesetzten  $d_{\pi}$ -Atomorbital des  $Ni^{2+}$ -Ions ( $d^8$ ) in einem starken quadratisch-planaren Ligandenfeld sowie einer  $\pi$ -Bindung zwischen Metall und Ligand beruht.

Sowohl Carbene des Arduengo-Typs als auch Carbentautomere von *N*-fehlgeordneten Porphyrinen zeichnen sich durch ein freies Carbenelektronenpaar in der Knotenebene eines sehr stabilen aromatischen  $\pi$ -Systems aus. Diese stereoelektronische Eigenschaft führt zu einer deutlichen Singulett-Triplett-Energiedifferenz. Wie bei den Carbenen des Arduengo-Typs befinden sich in den niedrigsten  $\sigma$ -ionisierten Zuständen von **6** und **7** beträchtliche Anteile der ungepaarten Spindichte am Carbenzentrum. Auch die niedrigsten  $\sigma$ -IPs von **6** und **7** liegen nahe bei den niedrigsten  $\sigma$ -IPs von Imidazol-2-ylidencarbenen. Unsere Rechnungen stützen daher stark den Vorschlag, daß **6** tatsächlich ein aromatisches Carben vom Arduengo-Typ ist. Die besonders bevorzugten kovalenten Wechselwirkungen zwischen **6** und dem  $Ni^{2+}$ -Ion machen verständlich, warum Metall-Kohlenstoff-Bindungen mit *N*-fehlgeordneten Porphyrinen so überraschend leicht gebildet werden.

Eingegangen am 24. November 1994 [Z 7496]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Carbene · LDF-Rechnungen · Porphyrinoide

- [1] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779.
- [2] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767.
- [3] J. Sessler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1348.
- [4] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530; c) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [5] Verwendetes Computerprogramm: J. Almlöf, K. Faegri, M. W. F. Feyerisen, T. Fischer, K. Korsell, H. P. Lüthi, DISCO, a direct SCF and MP2 code.
- [6] Die LDF-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem DMOL und den bei a) B. Delley, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508; b) *ibid.* **1991**, *94*, 7245 beschriebenen Methoden durchgeführt.
- [7] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1972**, *5*, 1629.
- [8] Allgemeine Einschränkungen: a) R. C. Raffanetti, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4452; b) M. W. Schmidt, K. Ruedenberg, *ibid.* **1979**, *71*, 3951.
- [9] Die Basissätze für C-, N- und H-Atome waren (6s3p)/[3s2p], (6s3p)/[3s2p] bzw. (3s)/[2s] und wurden aus F. B. van Duijneveldt, *IBM Research Report RJ945*, **1971**, entnommen. Wasserstoffexponenten wurden mit dem Skalierungsfaktor 1.44 multipliziert.
- [10] a) Direkte SCF-Rechnung: J. Almlöf, K. Faegri, K. Korsell, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 385; b) direkte MP2-Rechnung: S. Saebø, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 521.
- [11] Neuere ab-initio-Rechnungen über porphyrinähnliche Moleküle: a) A. Ghosh, J. Almlöf, P. G. Gassman, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 113; b) P. G. Gassman, A. Ghosh, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9990; c) A. Ghosh, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 519; d) J. Almlöf, T. Fischer, P. G. Gassman, A. Ghosh, M. Häser, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10964; e) A. Ghosh, P. G. Gassman, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1932; f) M. Merchán, E. Orti, B. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 136; g) *ibid.* **1994**, *226*, 27; h) A. Ghosh, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11004; i) A. Ghosh, J. Fitzgerald, P. G. Gassman, J. Almlöf, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6057; j) A. Ghosh, J. Almlöf, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1073; k) A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, im Druck.

- [12] A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641.
- [13] H. F. King, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5465.
- [14] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.
- [15] Verbindung **5** ist auf dem LDF-Niveau um ca. 16.5 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als **9**. Diese Energiedifferenz ist eine obere Grenze, die **5** unter Beschränkung auf  $C_{\infty}$ -Symmetrie optimiert wurde.
- [16] Eine umfangreiche Liste von Literaturzitaten über Lewis-Säure-Komplexe von Carbenen des Arduengo-Typs findet sich bei: A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812.

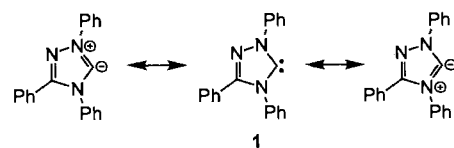
## Darstellung, Struktur und Reaktivität von 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden, einem neuen stabilen Carben\*\*

Dieter Enders\*, Klaus Breuer, Gerhard Raabe, Jan Runsink, J. Henrique Teles\*, Johann-Peter Melder, Klaus Ebel und Stefan Brode

Carbene gehören zu den am besten untersuchten reaktiven Spezies der Organischen Chemie<sup>[1]</sup>. Ihre divalente Natur übt auf den gewöhnlich mit der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs vertrauten Chemiker seit vielen Jahrzehnten eine starke Faszination aus. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Carbene herzustellen und „in Flaschen zu füllen“<sup>[2]</sup>. Lange Zeit blieb dem Synthetiker der Zugang zu dieser Verbindungsklasse jedoch wegen deren hoher Reaktivität verwehrt; die Isolierung von Carbenen gelang nur vereinzelt in inerten Matrices bei tiefen Temperaturen.

Kürzlich berichteten jedoch Bertrand et al.<sup>[3]</sup> und Arduengo et al.<sup>[4]</sup> über die Darstellung bei Raumtemperatur stabiler Verbindungen, für die sich Carbenstrukturen formulieren lassen<sup>[5]</sup>. Zweifel wurden jedoch besonders am Carbencharakter von Bertrands Phosphinocarbon geäußert<sup>[6]</sup>, da dieses wie ein Phosphaacetylen reagiert<sup>[7]</sup>.

Wir berichten nun über ein neues heterocyclisches Carben, 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden **1** (Schema 1), welches bis 150 °C stabil ist – nach DSC/TG-Untersuchungen (DSC/TG = Differential Scanning Calorimetry/Thermogravimetrie) setzt bei 150 °C unspezifische Zersetzung ein – und eine für ein in 1,3-Stellung Heteroatom-stabilisiertes nucleophiles Carben typische Reaktivität hat<sup>[1, 8]</sup>.

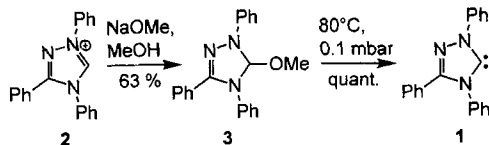


Schema 1. Das Triazolin-yliden **1** und dessen mesomere Grenzstrukturen.

[\*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. K. Breuer, Dr. G. Raabe, Dr. J. Runsink  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen  
Telefax: Int. + 241/8888-127  
Dr. J. H. Teles, Dr. J.-P. Melder, Dr. K. Ebel, Dr. S. Brode  
BASF AG, Ammoniaklaboratorium  
D-67056 Ludwigshafen  
Telefax: Int. + 621/6056116

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 380, Leibniz-Preis) gefördert. Wir danken Dr. Nigel Walker, BASF AG, für die Röntgenstrukturanalyse von **3**.

Zur Darstellung von **1** wird 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazolium-perchlorat **2** mit Natriummethanolat in Methanol umgesetzt, wobei 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol **3** entsteht. Bei Erhitzen auf 80 °C zerfällt **3** endotherm [ $\Delta H = 33 \text{ kJ mol}^{-1}$  nach DSC/TG] unter Eliminierung von Methanol, wobei das Carben **1** gebildet wird (Schema 2).



Schema 2. Darstellung von **1**.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt für das Carbenkohlenstoffatom die charakteristische starke Tieffeldverschiebung<sup>[4]</sup>, das Resonanzsignal erscheint bei  $\delta = 214$ <sup>[9]</sup>. Die chemischen Verschiebungen von **1** wurden mit der GIAO-SCF-Methode berechnet. Für den Stammheterocyclen, 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden **1'** (ein „Triazolin-yliden“;  $\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3$ , die drei Phenylgruppen wurden hierbei durch Wasserstoffatome ersetzt), wurde eine GIAO-MP2-Rechnung mit erweitertem Basissatz durchgeführt<sup>[10]</sup>. Diese wurde dann zur Korrektur der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Triazolin-gerüsts hinsichtlich der bei der Berechnung der Verschiebungen von **1** vernachlässigten Elektronenkorrelation verwendet. Dabei wurde insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Verschiebungen gefunden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte experimentelle und berechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen für das Triazolin-yliden **1**.

Kohlenstoffatom	$\delta(\text{HF/dzp})$ [a]	$\delta(\text{MP2/tzp-korr.})$ [b]	$\delta(\text{exp.})$
C1	238.7	213	214.6
C3	149.3	148	152.1
C1A	142.8	–	142.5
C1B	128.2	–	127.3
C1C	140.5	–	139.8

[a] Die chemischen Verschiebungen für **1** wurden nach der GIAO-Methode auf HF/DZP-Niveau anhand einer ab-initio-HF-optimierten Geometrie berechnet [10]. [b] Die Korrektur erfolgte durch Berechnung der chemischen Verschiebungen von **1'** nach der GIAO-Methode auf HF/DZP-Niveau anhand einer HF/DZP-optimierten Geometrie und auf MP2/TZP-Niveau unter Verwendung einer MP2/TZP-optimierten Geometrie [10]. Die auf die Elektronenkorrelation zurückzuführende Differenz wurde von den entsprechenden auf HF/DZP-Niveau berechneten chemischen Verschiebungen für **1** subtrahiert.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist bis  $-100^\circ\text{C}$  keine signifikante Linienverbreiterung der Signale der Phenylwasserstoffatome feststellbar. Die Rotation der Phenylringe ist bis zu dieser Temperatur offenbar ungehindert, wenngleich die HF/SCF-optimierte Struktur von **1** eine Verdrehung der beiden benachbarten Phenylringe aus der Ebene des Triazolinringes zeigt und somit eine koordinierte Rotation dieser Phenylringe wahrscheinlich ist. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1** wurden durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **1** in Toluol erhalten, Einkristalle von **3** fielen bei der Kristallisation aus Methanol an. Zur Bestimmung der nicht durch das Kristallfeld gestörten Struktur von **1** wurden ab-initio-Rechnungen auf MP2(full)/6-31 + G\*-Niveau<sup>[13]</sup> für die Stammverbindung **1'** durchgeführt<sup>[14]</sup>. Darüber hinaus wurde die Struktur des von **1'**

abgeleiteten 1,2,4-Triazolium-Ions **2'** ( $\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_4^+$ ) auf MP2(full)/6-31 + G\*-Niveau berechnet<sup>[15]</sup>.

Die Struktur von **1** im Kristall (Abb. 1) zeigt den für Singulettcarbene typischen Bindungswinkel von etwa  $100^\circ$  am Carbenkohlenstoffatom C1<sup>[16]</sup>. Dieser ist gegenüber dem berechneten

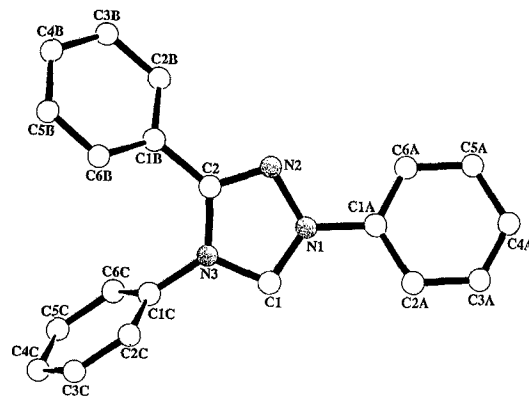


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung) [11]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-N1 1.351(3), C1-N3 1.373(4), C2-N2 1.304(3), N1-N2 1.398(3), C2-N3 1.391(2); N1-C1-N3 100.6(2).

Wert für den entsprechenden Bindungswinkel im Triazolium-Ion **2'** ( $105.0^\circ$ ) signifikant verkleinert. Die Phenylringe an N2 und C2 sind aus der Ebene des Triazolinringes gedreht, während der Phenylring an N1 fast in der Ebene liegt. Mit 1.351(3) und 1.373(4) Å liegen die C1-N1- bzw. C1-N3-Bindungslängen deutlich unterhalb der für Einfachbindungen zu erwartenden Werte, was auf eine signifikante Wechselwirkung der besetzten 2p-Orbitale der Stickstoffatome mit dem unbesetzten 2p-Orbital des benachbarten Carbenkohlenstoffatoms in **1** schließen lässt (siehe Schema 1). Koordinative Absättigung des Carbenkohlenstoffatoms hebt diese stabilisierende Wechselwirkung auf und sollte zu einer Verlängerung dieser Bindungen führen. In der Tat sind die entsprechenden Bindungen in **3** (Abb. 2) mit jeweils

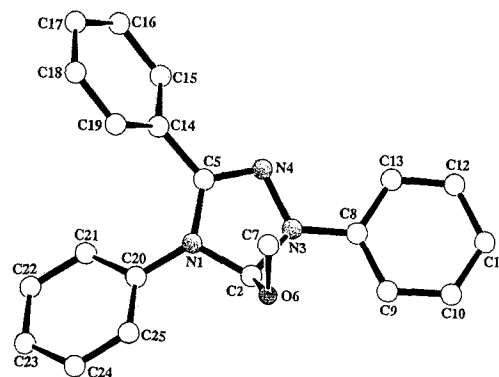


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung) [12]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-C2 1.443(7), C2-N3 1.443(7), N4-C5 1.296(6), N3-N4 1.394(6), N1-C5 1.391(6); N1-C2-N3 100.1(4).

1.443(7) Å (C2-N3 und C2-N1) verglichen mit den Werten für **1** deutlich länger. Die C2-N2-Bindung dagegen ist mit 1.304(3) Å nur geringfügig länger als eine typische C-N-Doppelbindung<sup>[17]</sup>. So ist sie auch gegenüber der C5-N4-Bindung in **3** (1.296(6) Å) kaum verlängert. Weiterhin sind auch die N1-N2- und die C2-N3-Bindungslängen in **1** den entsprechenden Werten für **3** sehr ähnlich. Röntgenographisch bestimmte Bindungslängen sind im

Vergleich zu den entsprechenden berechneten Werten in der Regel scheinbar verkürzt<sup>[18]</sup>. Setzt man voraus, daß dieser Effekt sowohl in **1** als auch in **3** vernachlässigbar oder ähnlich ist, so kommt man zum Schluß, daß die Wechselwirkung der N2-C2-Bindung mit der N1-C1-N3-Einheit in **1** und der entsprechenden Einheit in **3** in beiden Fällen schwach ist. Dagegen ergeben unsere ab-initio-Rechnungen für **2'** eine gegenüber **1'** leicht verlängerte N2-C2-Bindung, während die C1-N1- und die C1-N3-Bindung in **2'** um 0.2–0.3 Å kürzer sind. Bei der Interpretation dieser Resultate ist wegen der positiven Ladung von **2'** zwar Vorsicht geboten, dennoch legen diese Befunde eine verstärkte Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit dem leeren 2p-Atomorbital an C1 nahe. Arduengo et al. führten die Stabilität ähnlicher Systeme in erster Linie auf kinetische Faktoren, nämlich auf einen gehinderten Angriff von Nucleophilen als Folge einer Anhäufung von Elektronendichte an und in unmittelbarer Nähe des Carbenkohlenstoffatoms zurück<sup>[19]</sup>. Weder unsere röntgenographischen noch unsere theoretischen Ergebnisse erlauben eine Beurteilung dieser Faktoren hinsichtlich der Stabilität des von uns untersuchten Systems. Die Unterschiede zwischen den Bindungslängen im N1-C1-N3 in **1** und den Werten für die entsprechende Einheit in **3** weisen jedoch unserer Meinung nach auf einen wesentlichen Beitrag der 2p-2p-Wechselwirkung zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und den flankierenden Stickstoffatomen zur Stabilität von Carben **1** hin.

Das Triazolin-yliden **1** reagiert mit Alkoholen wie Methanol und Ethanol unter Einschub in die O-H-Bindung, wobei die 5-Alkoxytriazoline **3** bzw. **4** gebildet werden (Schema 3). Gleichmaßen wird in die N-H-Bindung von Aminen inseriert. So führt die Umsetzung von **1** mit Morpholin zum 5-Morpholino-triazolin **5**. Reaktion von **1** mit Fumar- oder Maleinsäuredimethylester führt zur Bildung des Methylentriazolins **6**<sup>[20]</sup>. Das vermutlich intermediär durch [2 + 1]-Cycloaddition gebildete Cyclopropanssystem stabilisiert sich dabei durch Ringöffnung und nachfolgende 1,2-H-Verschiebung unter Bildung des entsprechenden Allylsystems<sup>[21]</sup>. Die dem Spirocyclopropanssystem inhärente Instabilität ist dabei auf die beträchtliche Ring-

spannung in Verbindung mit dem „Push-pull“-Substitutionsmuster der Cyclopropaneinheit zurückzuführen. AM1-Rechnungen<sup>[22]</sup> ergeben für die Umlagerung des [2 + 1]-Cycloaddukts zum Methylentriazolin **6** eine stark negative Wärmetönung ( $\Delta H = -76 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und bestätigen somit die experimentelle Evidenz. Weiterhin reagiert das Triazolin-yliden **1** mit Sauerstoff unter Bildung des entsprechenden Triazolins **7**; die Reaktion mit Schwefel führt analog zum Triazolinthion **8**.

Die hier vorgestellten Röntgenstrukturdaten, ab-initio-Rechnungen und Reaktionen zeigen, daß es sich bei Verbindung **1** um ein neues stabiles Carben mit ausgeprägter nucleophiler Reaktivität handelt.

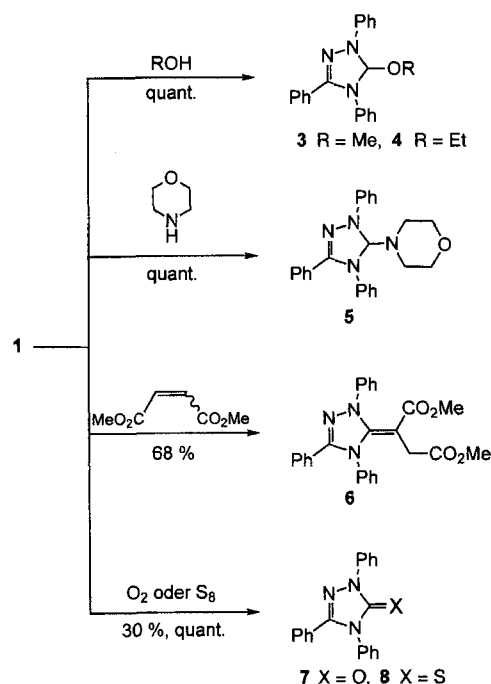
### Experimentelles

**3**: 1.4 g (26 mmol) Natriummethanolat, gelöst in 30 mL Methanol, wurden zu einer Lösung von 10.0 g (25 mmol) 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazoliumperchlorat in 150 mL Methanol getropft. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden vereinigt und der Ether bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Kristallisation aus Methanol lieferte **3** in Form hellgelber Kristalle. Ausbeute: 5.2 g (63%). Schmp. 80 °C (Zers.); Analyse berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ : C 76.6, H 5.8, N 12.8, gefunden C 76.5, H 5.8, N 12.6;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 7.70\text{--}6.80$  (cm, 15H, arom. H), 6.58 (s, 1H, OC(H)N), 3.02 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS) [23]:  $\delta = 145.1$  (C-5), 142.7 (*ipso*-C), 140.7 (*ipso*-C), 129.5 (C<sub>ar</sub>), 129.2 (C<sub>ar</sub>), 129.1 (C<sub>ar</sub>), 128.6 (C<sub>ar</sub>), 127.8 (C<sub>ar</sub>), 125.0 (C<sub>ar</sub>), 123.1 (C<sub>ar</sub>), 120.5 (C<sub>ar</sub>), 113.5 (C<sub>ar</sub>), 101.0 (C-2), 46.9 (C-7); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3049$  (m), 3000 (m), 2952 (m), 2928 (m), 2905 (m), 2816 (m), 1597 (s), 1567 (s), 1554 (s), 1505 (s), 1494 (s), 1458 (s), 1446 (m), 1408 (s), 1382 (s), 1358 (s), 1287 (m), 1261 (s), 1160 (m), 1069 (m), 1053 (s), 1038 (s), 1011 (s), 914 (s), 773 (s), 747 (s), 693 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 329 (0.21) [ $\text{M}^+$ ], 298 (2.73) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ ], 83 (100).

**1**: 1.0 g (3.0 mmol) **3** wurde 16 h im Hochvakuum auf 80 °C erhitzt. Ausbeute: 0.9 g (100%). Schmp. 150 °C (Zers.); Analyse berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{N}_3$ : C 80.8, H 5.1, N 14.1, gefunden C 80.5, H 5.2, N 14.0;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 8.68$  (d, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$ ), 7.35 (m, 2H), 7.25 (t(br), 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 8 \text{ Hz}$ ), 7.21 (m, 2H), 7.06 (tt, 1H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$  und  $^4J(\text{H,H}) = 1.2 \text{ Hz}$ ), 6.98–6.89 (cm, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS) [24]:  $\delta = 214.6$  (C-1), 152.2 (C-2), 142.5 (C-1A), 139.8 (C-1C), 129.9 (C-4B), 129.5 (C-2B, C-6B), 129.4 (C-3A, C-5A), 129.1 (C-3C, C-5C), 128.6 (C-3B, C-5B), 127.9 (C-4C), 127.3 (C-1B), 127.0 (C-4A), 126.7 (C-2C, C-6C), 120.2 (C-2A, C-6A); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3046$  (w), 1596 (s), 1552 (w), 1494 (s), 1460 (w), 1448 (m), 1359 (s), 1317 (m), 1307 (m), 1215 (m), 1152 (m), 1074 (s), 987 (s), 949 (m), 933 (m), 914 (m), 782 (s), 769 (s), 760 (s), 711 (s), 694 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 297 (56) [ $\text{M}^+$ ], 296 (73) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 194 (100) [ $\text{M}^+ - \text{PhNC}$ ], 180 (7), 104 (7), 91 (28), 77 (51); berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_3$  ( $\text{M}^+$ ) 297.1266, gefunden 297.1267.

Eingegangen am 27. Dezember 1994 [Z 7590]

**Stichworte:** Carbene · Cycloadditionen · Heterocyclen · Insertionen



Schema 3. Typische Reaktionen von **1**.

- [1] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E19b, **1989**, S. 84.
- [2] W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloga*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1969**, S. 6ff.
- [3] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621.
- [4] a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530.
- [5] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674.
- [6] a) D. A. Dixon, K. D. Dobbs, A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8782; b) M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *ibid.* **1992**, *114*, 10959.
- [7] a) G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 459; b) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088; c) R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1994**, *72* (18), 20.
- [8] a) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494; b) H.-W. Wanzlick, *ibid.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75; c) G. Scherowsky, H. Matloubi, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, *98*; d) H. Balli, H. Grüner, R. Maul, H. Schepp, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 648.
- [9] Die zweifelsfreie Zuordnung des entsprechenden  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signals gelang durch  $^{13}\text{C}$ -Markierung des Carbenkohlenstoffatoms C1.

- [10] Die Geometrieoptimierungen wurden auf HF/SCF- oder MP2-Niveau mit der parallelen Version von TURBOMOLE durchgeführt: S. Brode, H. Horn, M. Ehrig, D. Moldrup, J. E. Rice, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1142. Als Basissätze wurden optimierte SV-, SVP-, DZ-, DZP- und TZP-Funktionen verwendet: A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571. Die chemischen Verschiebungen wurden nach der GIAO-Methode berechnet: J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629.
- [11] Kristallographische Daten für 1:  $C_{20}H_{15}N_3$ ,  $M_r = 297.36$ , Kristallabmessungen ca.  $0.3 \times 0.4 \times 0.8$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$  (Nr. 14),  $a = 15.796(2)$ ,  $b = 5.622(2)$ ,  $c = 18.832(2)$  Å,  $\beta = 111.386(4)^\circ$ . Bei einem Zellvolumen  $V = 1557.2$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 4$  ergibt sich eine Dichte von  $\rho_{\text{ber.}} = 1.268$  g cm<sup>-3</sup>. Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle  $F(000) = 624$ . Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt,  $\Omega/2\theta$ -Scans,  $T = 293$  K, Graphitmonochromator,  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54179$  Å,  $\mu = 5.63$  cm<sup>-1</sup>, 3899 gemessene und 3310 unabhängige Reflexe ( $h: -19 \leftrightarrow 18$ ,  $k: 0 \leftrightarrow 6$ ,  $l: 0 \leftrightarrow 23$ ), davon 2480 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ),  $R_m = 0.017(14)$ ,  $\theta_{\text{max}} = 73.2^\circ$ . Strukturlösung mit direkten Methoden (GENSIN, GENTAN aus XTAL 3.2, XTAL 3.2 Reference Manual (Hrsg.: S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart), Universitäten von West-Australien, Genf, Maryland, Lamb, Perth, 1992). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit der Differenzen-Fourier-Methode bestimmt und isotrop verfeinert. Verfeinerung gegen  $F_o$ , 269 Parameter,  $R = 0.053$  und  $R_w = 0.054$  für  $I \geq 2\sigma(I)$ , Zachariasen-Parameter  $r^* = 3239$ , Restelektronendichte  $-0.2/+0.5$  e Å<sup>-3</sup> [12].
- [12] Kristallographische Daten für 3:  $C_{21}H_{19}N_3O$ ,  $M_r = 329.40$ , Kristallabmessungen ca.  $0.50 \times 0.50 \times 0.38$  mm, monoklin, Raumgruppe  $C_2$  (Nr. 9, azentrisch, nicht chiral),  $a = 11.656(2)$ ,  $b = 15.479(2)$ ,  $c = 38.166(4)$  Å,  $\beta = 92.82(1)^\circ$ . Bei einem Zellvolumen  $V = 6877.7$  Å<sup>3</sup> und 16 Molekülen in der Elementarzelle ( $Z = 4 \times 4$ ) ergibt sich eine Dichte von  $\rho_{\text{ber.}} = 1.272$  g cm<sup>-3</sup>. Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle  $F(000) = 2784$ . Die Daten wurden auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer gesammelt,  $\theta/2\theta$ -scans,  $T = 203$  K, Graphitmonochromator,  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54179$  Å,  $\mu = 6.34$  cm<sup>-1</sup>, 5784 gemessene und 5308 unabhängige Reflexe ( $h: -1 \leftrightarrow 12$ ,  $k: -1 \leftrightarrow 16$ ,  $l: -41 \leftrightarrow 41$ ), davon 4810 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ),  $R_m = 0.051$ ,  $\theta_{\text{max}} = 56.1^\circ$ . Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden (SHELXTL-Plus, G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen berechnet. Verfeinerung gegen  $F^2$ , 986 Parameter,  $R = 0.055$  und  $R_w = 0.136$  für  $I \geq 2\sigma(I)$ , Extinktionskoeffizient 0.00031, Restelektronendichte  $-0.2/+0.4$  e Å<sup>-3</sup>. Absoluter Strukturparameter 0.26 (36) und damit nicht signifikant. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58 839 angefordert werden.
- [13] Die MP2(full)/6-31 + G\*-Geometrieoptimierungen wurden mit GAUSSIAN 92 durchgeführt: Gaussian 92, Revision D.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 1992.
- [14] Die Numerierung des Ringsystems erfolgte analog der von Carben 1 in Abb. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 1: ( $E_{\text{tot}} = -241.535236$  a.u.) C1-N1 1.351, C1-N3 1.376, C2-N2 1.317, N1-N2 1.375, C2-N3 1.370, N1-C1-N3 98.5.
- [15] Die Numerierung des Ringsystems erfolgte analog der von Carben 1 in Abbildung 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 2: ( $E_{\text{tot}} = -241.921566$  a.u.) C1-N1 1.331, C1-N3 1.342, C2-N2 1.322, N1-N2 1.353, C2-N3 1.369, N1-C1-N3 105.0.
- [16] a) C. W. Bauschlicher, Jr., H. F. Schaefer III, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7106; b) D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 54; c) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *ibid.* **1991**, *95*, 4180.
- [17] Die C-N-Bindungslänge im Formaldehydoxid beträgt beispielsweise 1.276 Å: I. N. Levine, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2326; die C-N-Bindungslänge in Formaldehydimin wurde auf MP2(full)/6-31 + G\*-Niveau zu 1.283 Å berechnet: G. Raabe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] C. K. Johnson, H. A. Levy, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, 1. Aufl., Kluwer, Dordrecht, **1989**, S. 311.
- [19] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812.
- [20] Für Verbindung 6 wurde nur ein Signalsatz im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gefunden. Da die Doppelbindung in 6 capto-dativ substituiert ist, ist die Rotation um diese bei Raumtemperatur wahrscheinlich fast nicht gehindert. Extrem niedrige Rotationsbarrieren wurden bereits bei ähnlichen Systemen beobachtet: H. Kessler, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 973.
- [21] Die Bildung ringgeöffneter Produkte bei Cyclopropanierungen mit nucleophilen Carbenen ist bekannt: a) W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Wells, Jr., E. W. Lester, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1849; b) D. Nikolaus, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1982**.
- [22] MOPAC, Version 6.0, J. J. P. Stewart, QCPE 455 (1990), Indiana University, Bloomington, IN.
- [23] Numerierung analog Abbildung 1.
- [24] Numerierung analog Abbildung 2.

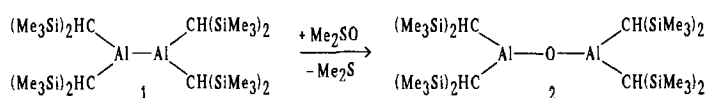
## Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialuminoxan mit linearer Al-O-Al-Gruppe\*\*

Werner Uhl\*, Matthias Koch, Wolfgang Hiller und Maximilian Heckel

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Aluminoxane<sup>[1]</sup> der allgemeinen Formeln  $R_2\text{Al-O-AlR}_2$  oder  $(\text{RAIO})_n$  haben Bedeutung als Kokatalysatoren bei der Polymerisation von Ethen oder Propen; die Untersuchung ihrer Eigenschaften bildet ein aktuelles Arbeitsgebiet der Organoaluminium-Chemie<sup>[1–3]</sup>. Während Tetraalkyldialuminoxane üblicherweise dimer oder trimer vorliegen, weisen die Monoalkylverbindungen oligomere polyedrische Strukturen auf; für *tert*-Butyl-Derivate wurden Cluster mit bis zu neun  $\text{RAIO}$ -Formeleinheiten kristallstrukturanalytisch nachgewiesen. Monomere Dialuminoxane  $R_2\text{Al-O-AlR}_2$  mit ausschließlich zweifach koordiniertem O-Atom und dreifach koordinierten Al-Atomen waren bisher unbekannt. Sie sind insbesondere wegen der Al-O-Al-Bindungsverhältnisse mit einer möglichen  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den unbesetzten Al-p-Orbitalen und den freien Elektronenpaaren an O von Interesse. Kürzlich synthetisierten wir aus der Dialuminium(4)-Verbindung 1<sup>[4]</sup> Derivate mit Al-S-Al<sup>[5]</sup>, Al-Se-Al<sup>[6]</sup> und Al-Te-Al-Fragment<sup>[7]</sup>, die wegen der hohen sterischen Abschirmung durch vier  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen im Festkörper monomer vorliegen. In diesen Derivaten treten aufgrund der Stellung der Substituenten auf Lücke und eines Winkels zwischen  $117$  und  $110^\circ$  am Zentralatom keine signifikanten  $\pi$ -Beiträge auf.

Das Tetraalkyldialuminoxan 2 bildet sich bei der Umsetzung von 1 mit den Sauerstoffdonoren Trimethylaminoxid, *N*-Sulfinylanilin ( $\text{H}_5\text{C}_6\text{-N=S=O}$ ) oder DMSO<sup>[8]</sup>. Die so erhaltenen Kristalle von 2 schließen aber zu 10–20 % das  $\mu$ -Hydroxo-Derivat  $R_2\text{Al}(\mu\text{-OH})_2\text{AlR}_2$  ein, das wir gezielt auf anderem Weg in reiner Form erhielten<sup>[9]</sup> und das sich durch Umkristallisieren nicht von 2 abtrennen läßt. Wegen der leichten Handhabbarkeit setzten wir für die weiteren Untersuchungen DMSO als Sauerstoffdonor ein. Reines 2 entsteht, wenn man das Rohprodukt mit der zum Abfangen des Hydroxids notwendigen, durch <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle ermittelten Menge Isobutyllithium umsetzt<sup>[10]</sup>.



2 kristallisiert monomer in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  mit dem Sauerstoffatom auf einem kristallographischen Inversionszentrum<sup>[11]</sup>; die Al-O-Al-Gruppe ist daher linear (Abb. 1). Aufgrund der niedrigen anisotropen Auslenkungsparameter des Zentralatoms ist die häufig beobachtete Ausmittellung zweier in Wirklichkeit getrennter Positionen auszuschließen, durch die eine Linearität symmetrischer Atomgruppen nur vorgetäuscht wird. Bisher kennt man nur wenige Verbindungen mit Al-O-Al-Gruppe; in ihnen wird aber die Oligomerisierung durch Koordination einer Lewis-Base an ein Al-Atom verhin-

[\*] Prof. Dr. W. Uhl, M. Koch  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 2503, D-26111 Oldenburg  
Telefax: Int. + 441/798-3329

Prof. Dr. W. Hiller, M. Heckel  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.